

DOCKET NO.: 274669US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Detlef LUGINSLAND, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/50004

INTERNATIONAL FILING DATE: January 8, 2004

FOR: SPECIALLY PRECIPITATED SILICIC ACIDS FOR RUBBER APPLICATIONS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	103 02 301.1	22 January 2003
Germany	103 58 466.8	13 December 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/50004. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



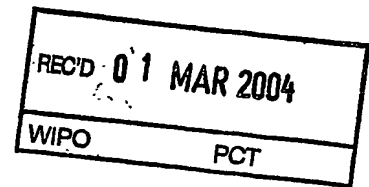
Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423
Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

17. 01. 2004



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 02 301.1
Anmeldetag: 22. Januar 2003
Anmelder/Inhaber: Degussa AG,
Düsseldorf/DE
Bezeichnung: Speziell gefällte Kieselsäuren für Gummianwen-
dungen
IPC: C 09 C, C 08 K, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 20. März 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Wallner

Speziell gefällte Kieselsäuren für Gummianwendungen

Die vorliegende Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, die eine äußerst geringe Mikroporosität und hohe Gummiaktivität aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischungen.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastormischungen wie zum Beispiel Reifenlaufflächenmischungen ist lange bekannt (EP 0 501 227). Für die Verwendung von Kieselsäuren als verstärkender Füllstoff in Kautschukmischungen, wie sie u. a. zur Herstellung von luftgefüllten Reifen und technischen Gummiartikeln Verwendung finden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk einarbeitbar und dispergierbar sein und in Verbindung mit einem Kopplungsreagenz, vorzugsweise einer bifunktionellen Organosiliziumverbindung, eine chemische Verbindung mit dem Kautschuk eingehen, die zu der angestrebten hohen Verstärkung der Gummimischung führt. Die Verstärkungseigenschaft kann insbesondere an hohen statischen Spannungswerten und einem niedrigen Abriebswert festgemacht werden. Für die Verstärkungseigenschaft der Kieselsäuren ist insbesondere die Teilchengröße, Oberflächenmorphologie, Oberflächenaktivität sowie das Anbindungsvermögen des Kopplungsreagenzes von entscheidender Bedeutung.

In Gummianwendungen finden üblicherweise Fällungskieselsäuren mit Primärteilchendurchmessern von 10 bis 50 nm Anwendung. Der Primärteilchendurchmesser kann z. B. mittels der Bildauswertung der Transmissions-Elektronenspektroskopie (TEM) bestimmt werden [R. H. Lange, J. Bloedorn: "Das Elektronenmikroskop, TEM + REM" Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1981)]. Die Oberflächen gemessen durch die Adsorption des kleinen Stickstoffmoleküls N_2 , im nachfolgenden als BET-Oberfläche bezeichnet [S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938)], liegen typischerweise im Bereich von 50 bis 200 m^2/g , bevorzugt 110 bis 180 m^2/g . Die für den Kautschuk zugängige Oberfläche wird mittels der Adsorption des größeren N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromidmoleküls, im nachfolgenden als CTAB-Oberfläche bezeichnet [Janzen, Kraus, *Rubber Chem. Technol.* 44, 1287 (1971)], bestimmt. Die Differenz aus BET- und CTAB-Oberfläche lässt sich folglich als Mikroporosität bezeichnen und gibt die Kieselsäureoberfläche wieder, die nicht für den Kautschuk zugänglich

ist und somit als nicht verstärkend wirken kann. Üblicherweise ist das BET/CTAB-Verhältnis handelsüblicher aktiver Kieselsäuren > 1.1 , was einen entsprechend hohen Grad an Mikroporosität anzeigt.

- 5 Zudem ist dem Fachmann bekannt, dass niedermolekularen Verbindungen, wie z. B. die bifunktionellen Organosiliziumverbindungen und Vulkanisationsbeschleuniger, in den Poren der mikroporösen Kieselsäure physi- und chemisorbieren können und damit für Ihre Funktion als Kautschukhaftvermittler bzw. Vulkanisationsbeschleuniger zur Kautschukvernetzung nicht mehr ausüben können.

- Ferner ist dem Fachmann bekannt, dass das Kopplungsreagenz, üblicherweise eine bifunktionelle Organosiliziumverbindung bekannt aus [S. Wolff, "Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers", Rubber Chem. Technol. 69, 325 (1996)], die kautschukwirksame Oberfläche möglichst homogen und quantitativ modifizieren soll. Die
- 15 Modifizierung kann durch eine Vorbelegung der Kieselsäure in Substanz oder Lösung/Suspension (ex-situ) [U. Görl, R. Panenka, "Silanisierte Kieselsäuren – Eine neue Produktklasse für zeitgemäße Mischungsentwicklung", Kautsch. Gummi Kunstst. 46, 538 (1993)] sowie während des Mischprozesses (in-situ) [H.-D. Luginsland, "Processing of Silica/Silane-Filled Tread Compounds", paper No. 34 presented at the ACS Meeting, April
- 20 4-6, 2000, Dallas, Texas/USA] erfolgen, wobei die in-situ Modifizierung das zu bevorzugende und auch üblicherweise angewandte Verfahren darstellt. Um eine schnelle und quantitative Silanisierung der kautschukwirksamen Oberfläche zu gewährleisten, ist es daher notwendig die Oberfläche gezielt mit reaktiven Silanolgruppen, an denen die Anbindung der Organosiliziumverbindung erfolgen kann, anzureichern. Die Silanolgruppendichte kann u.a.
- 25 als Sears-Zahl quantifiziert werden [R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons (1979)]. Die Interaggregatstruktur von Kieselsäuren wird üblicherweise mittels der DBP-Messung bestimmt [J. Behr, G. Schramm, "Über die Bestimmung der Ölzahl von Kautschukfüllstoffen mit dem Brabender-Plastographen", Gummi Asbest Kunstst. 19, 912 (1966)]. Eine hohe DBP-Zahl ist notwendig um eine optimale Dispersion des Füllstoffs im
- 30 Kautschuk zu gewährleisten. Eine Feuchtigkeit $> 4 \%$ ist notwendig um eine schnelle und vollständige Silanisierung der Kieselsäureoberfläche mit einer Organosiliziumverbindung zu

gewährleisten [U. Görl, A. Hunsche, A. Müller, H. G. Koban, "Investigations into the Silica/Silane Reaction System", Rubber Chem. Technol. 70, 608 (1997)].

Aus JP 2002179844 sind Gummimischungen mit Kieselsäuren bekannt, bei denen die
5 Differenz zwischen BET- und CTAB-Oberfläche der Kieselsäuren kleiner $15 \text{ m}^2/\text{g}$ ist. Die hohe Sears-Zahl als Maß der Silanolgruppenanzahl, die für eine hohe Aktivität gegenüber der bifunktionellen Organosiliziumverbindung notwendig ist, und die hohe DBP-Zahl, die für eine sehr gute Dispersion im Gummi notwendig ist, werden nicht genannt. Beide Größen sind aber neben der geringen Mikroporosität maßgeblich für ein hohes Verstärkungsmaß der Gummimischung und folglich guten Straßenabrieb.

Hinsichtlich der Herstellung von Kieselsäuren sind dem Fachmann verschiedene Verfahren bekannt. So wurden Fällungen bei konstantem pH-Wert in der EP 0 937 755 beschrieben. Kieselsäuren, die bei konstantem Kationenüberschuss gefällt wurden, wurden in der
15 DE 101 24 298 offenbart. In der DE 101 12 441 A1, der EP 0 755 899 A2 und der US 4 001 379 wurden Fällungen bei konstanter Alkalizahl (AZ-Zahl) beschrieben.

Kieselsäuren für Gummianwendungen werden in der Regel nach einem Verfahren hergestellt, bei dem die Fällung bei Temperaturen zwischen 60 bis 95 °C und einem nicht konstanten pH-
20 Wert zwischen 7 und 10 erfolgt, siehe z. B. EP 0 901 986 A1.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, neue, leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren zur Verfügung zu stellen, welche in Elastomermischungen eingearbeitet werden können und deren Eigenschaften verbessern. Des Weiteren soll ein Verfahren zur Herstellung der
25 entsprechenden Kieselsäuren bereitgestellt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sind daher leicht dispergierbare Fällungskieselsäuren charakterisiert durch:

30 CTAB-Oberfläche $100 - 200 \text{ m}^2/\text{g}$ mit den Vorzugsbereichen von $100 - 160 \text{ m}^2/\text{g}$,
 $100 - 130 \text{ m}^2/\text{g}$ und $110 - 125 \text{ m}^2/\text{g}$

BET/CTAB-Verhältnis	0.8 – 1.05 mit dem Vorzugsbereich 0.9 bis 1.03
DBP-Zahl	210 – 280 g/100g, mit dem Vorzugsbereich 250 – 280 g/100g
Sears-Zahl	10 - 30, mit den Vorzugsbereichen 20 – 30 und 25 – 30
Feuchtigkeit	4 – 8 %, bestimmt als Trocknungsverlust bei IR-Trocknung.
5 Primärteilchendurchmesser	10 bis 50 nm

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, welches zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

CTAB-Oberfläche	100 – 200 m ² /g
BET/CTAB-Verhältnis	0.8 – 1.05
DBP-Zahl	210 – 280 g/100g
Sears-Zahl	10 – 30
Feuchtigkeit	4 – 8 %
15 Primärteilchendurchmesser	10 – 50 nm

eingesetzt werden kann und das dadurch gekennzeichnet ist, dass zunächst

- a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem pH 7.0 bis 14 vorgelegt und
- 20 b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120, bevorzugt 10 bis 60 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel dosiert,
- g) die erhaltene Suspension 1 bis 120 Minuten, bevorzugt 10 bis 60 Minuten, bei hohen Temperaturen von 80 bis 98 °C nachgerührt wird,
- 25 h) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von ca. 2.5 bis 5 angesäuert und
- i) filtriert und getrocknet wird.

Die Vorlage kann 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder 90 % des Endvolumens der Fällung betragen. Die zur Vorlage gegebenen basischen Verbindungen sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonat, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisilikate. Bevorzugt werden Wasserglas und/oder Natronlauge verwendet. Der pH-

Wert der Vorlage liegt zwischen 7 und 14, bevorzugt zwischen 10 und 11.

Die Zugabe des Wasserglases und des Säuerungsmittels während Schritt b) kann derart erfolgen, dass der pH-Wert der Reaktionslösung konstant gehalten wird oder variabel bleibt.

- 5 Es ist aber auch möglich, dass die Fällung bei konstanter Alkalizahl erfolgt. Erfolgt die Fällung bei konstantem pH-Wert, so liegt dieser bevorzugt im Bereich von 7 bis 11. Fällungen bei konstanter Alkalizahl erfolgen bevorzugt bei einer Alkalizahl von 15 bis 40.

Nach Schritt b) kann das erfindungsgemäße Verfahren einen bis zwei Haltepunkte der Art

- c) Stoppen der Zudosierung für 30-90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und
d) anschließend gegebenenfalls gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und einem Säuerungsmittel bei gleicher Temperatur unter Rühren für 20 bis 120, bevorzugt 20 bis 80 Minuten

aufweisen.

15

In Anschluss an Schritt b) bzw. d) wird im erfindungsgemäßen Verfahren die Wasserglaszugabe gestoppt und falls der gewünschte pH-Wert noch nicht erreicht ist, in Schritt

- 20 e) die Säuerungsmitteldosierung mit gleicher oder veränderter Geschwindigkeit, solange weiter zugeführt, bis ein pH-Wert von 5 bis 11, bevorzugt 7 bis 10 erreicht ist.

Um die Konzentration des zur Reaktion zur Verfügung stehenden Wasserglases zu variieren, kann gegebenenfalls

25

- f) der pH-Wert durch Zugabe von weiteren Säuerungsmittels auf 3 bis 11 eingestellt werden und/oder durch Zudosierung einer oder mehreren basischen Verbindungen aus der Gruppe der Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalicarbonate, Alkalihydrogencarbonate und Alkalisilikate. wieder auf Werte von 8 bis 14 angehoben werden.
30 Bevorzugt wird Wasserglas und/oder Natronlauge verwendet.

Die Zudosierung des Säuerungsmittels in Schritt e) bzw. der basischen Verbindung in Schritt f) kann bei 40 bis 98 °C erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Zudosierung bei 55 bis 95 °C und besonders bevorzugt bei der Temperatur, die auch für die Schritte b) oder d) gewählt wurde. Während Schritt g) liegt der pH-Wert bevorzugt im Bereich von 7 bis 11.

5

Optional kann zwischen den Schritten d) und e) ein weiterer Haltepunkt eingebaut werden.

Ferner kann optional eine zusätzliche Zugabe von organischen oder anorganischen Salzen während der Schritte a) bis h) erfolgen. Dies kann in Lösung oder als Feststoff, jeweils kontinuierlich über die Zugabezeit des Wasserglases und des Säuerungsmittels oder als Batchzugabe durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Salze in einer oder beiden Komponenten zu lösen und dann gleichzeitig mit diesen zuzugeben.

Als anorganische Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet.

15 Insbesondere können alle Kombinationen der folgenden Ionen eingesetzt werden:

Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , H^+ , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- , PO_3^{3-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , TiO_3^{2-} , ZrO_3^{2-} , ZrO_4^{4-} , AlO_2^- , $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$, BO_4^{3-} .

Als organische Salze sind die Salze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure geeignet. Als Kation seien die genannten Alkali- oder Erdalkaliionen genannt. Die Konzentration dieser

20 Salze in der Zugabelösung kann 0.01 bis 5 mol/l betragen. Bevorzugt wird als anorganisches Salz Na_2SO_4 verwendet.

Es ist möglich, das Säuerungsmittel in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise zuzuführen, d. h. mit gleicher oder unterschiedlicher Konzentration
25 und/oder Zulaufgeschwindigkeit.

Analog kann auch das Wasserglas in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise der Reaktion zugeführt werden.

30 In einer besonderen Ausführungsform werden in den Schritten b) und d) die Komponenten Säuerungsmittel und Wasserglas so zugeführt, dass die Zulaufgeschwindigkeit in Schritt d)

125 bis 140 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt, wobei die Komponenten in beiden Schritten jeweils in äquimolarer Konzentration eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Komponenten mit gleicher Konzentration und Zulaufgeschwindigkeit zugesetzt.

- 5 Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder Calciumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel können neben Schwefelsäure auch andere Säuerungsmittel wie HCl, HNO₃, H₃PO₄ oder CO₂ eingesetzt werden.

Die Filtration und Lang- oder Kurzzeittrocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in den genannten Dokumenten nachgelesen werden.

- Bevorzugt wird die fällungsgemäße Kieselsäure in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm getrocknet. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem
- 15 Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Trocknungsschritt eine Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 15, insbesondere über 80, besonders bevorzugt über 200 µm auf.

- ~~20 Nach der Trocknung kann gegebenenfalls eine Vermahlung und/oder eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Hier liegt der mittlere Durchmesser bei~~
- ~~≥ 1 mm.~~

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Elastomermischungen, vulkanisierbare
- 25 Kautschukmischungen und/oder sonstige Vulkanisate, die die erfindungsgemäße Kieselsäure enthalten, wie beispielsweise Formkörper wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmäntel, Schläuche, Treibriemen, Förderbänder, Walzenbeläge, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringe und Dämpfungselemente.

- 30 Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in allen Anwendungsgebieten verwendet werden, in denen üblicherweise Kieselsäuren eingesetzt werden, wie z. B. in

Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care und Spezialanwendungen. Unter Verwendung im Bereich non impact

5 printing z. B. im Inkjet-Verfahren ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren in

- Druckfarben zur Verdickung oder zum Verhindern von Spritzen und Abliegen,
- Papier als Füllstoff, Streichpigment, Lichtpauspapier, Thermopapier, Thermosublimation zur Verhinderung des Durchschlagens von Druckfarben, Verbesserung der Bildgrundruhe und Kontrast, Verbesserung der Punktschärfe und der Farbbrillanz zu verstehen.

Unter Verwendung im Bereich personal care ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren als Füllstoff oder Verdickungsmittel z. B. im Bereich der Pharmazie oder Körperpflege zu verstehen.

Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Organosiliziumverbindungen (Silanen)

15 der Formeln I bis III modifiziert werden



oder



20 in denen bedeuten

B: $-SCN$, $-SH$, $-SC(O)-CH_3$, $-SC(O)-(CH_2)_6-CH_3$, $-Cl$, $-NH_2$, $-OC(O)CHCH_2$,

$-OC(O)C(CH_3)CH_2$ (wenn $q = 1$), oder

$-S_x-$ (wenn $q = 2$),

R und R^1 : aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis 30
 25 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:
 Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-,
 Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-,
 Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R^1 eine
 gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.,

30 n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1

bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoessäure-, Benzoessäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass $r + n + m + p = 4$,

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Siliziumorganischen Verbindungen der Zusammensetzung $R^2_{4-n}SiX_n$ (mit $n = 1, 2, 3$), $[SiR^2_xX_yO]_z$ (mit $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, mit $x + y = 2$), $[SiR^2_xX_yN]_z$ (mit $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $3 \leq z \leq 10$, mit $x + y = 2$),

$SiR^2_nX_mOSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, mit $n + m = 3$, $o + p = 3$),

$SiR^2_nX_mNSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$, mit $n + m = 3$, $o + p = 3$),

$SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10000$, mit $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$) modifiziert werden. Bei diesen

Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei R^2 kann es sich um Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen, wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern, wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, und Halogenidgruppen, wie Fluorid, substituiert sein können. R^2 kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkinyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogenid-, Alkoxy-, Alkenyl- und Hydridgruppen

handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq 3$; $1 \leq z \leq 10000$, mit $n + m =$
 5 3; $x + y = 2$; $o + p = 3$) verwendet, bei welchen R^2 bevorzugt durch eine Methylgruppe repräsentiert wird.

Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$ (mit $0 \leq n \leq 3$; $0 \leq m \leq 1$; $0 \leq x \leq 2$; $0 \leq y \leq 2$; $0 \leq o \leq 3$; $0 \leq p \leq$
 1; $1 \leq z \leq 1000$, mit $n + m = 3$, $x + y = 2$, $o + p = 3$) verwendet, bei welchen R^2 bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenden und/oder unvermahlenden Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen
 15 kann in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und
 20 Temperung (zum Beispiel gemäß DE 34 37 473 und DE 196 09 619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 196 09 619 oder DE-PS 40 04 781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine
 25 Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Fällungskieselsäure.

Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:

30 Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfid, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan,

3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan. Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1 108 231, DE 101 37 809, DE 101 63 945, DE 102 23 658 beschrieben.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(3-triethoxysilyl-propyl)tetrasulfid und Bis(3-triethoxysilyl-propyl)disulfid eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastormischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk, als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

- Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Elastomere
15 zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein.

Als weitere Füllstoffe können folgende Materialien eingesetzt werden:

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können gegebenenfalls auch
20 Heteroatome wie zum Beispiel Silizium enthalten.
- Hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.
- 25 - Weitere kommerzielle Kieselsäuren.
- Synthetische Silicate, wie Aluminiumsilicat, Erdalkalisilicate wie Magnesiumsilicat oder Calciumsilicat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
- Synthetische oder natürliche Aluminiumoxide und -hydroxide.
- 30 - Natürliche Silicate, wie Kaolin, und andere natürlich vorkommende Siliziumdioxidverbindungen.

- Glasfaser und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.
- Stärke und modifizierte Stärketypen.
- Naturfüllstoffe, wie zum Beispiel Clays und Kieselkreide.

5 Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von 5 bis 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen (auch als Gemisch) ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können 10 bis 150 Gew.-Teile Kieselsäuren, ganz oder teilweise bestehend aus der erfindungsgemäßen Kieselsäure, gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1 bis 10 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

15

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können mit Beschleunigern und/oder Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei

20 ~~Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke,~~

Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner

25 kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie

30 modifizierte Naturkautschuke.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurten, Dichtungen, Keilriemen, Schläuchen, Schuhsohlen, Kabelmänteln, Walzenbeläge, Dämpfungselementen etc.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastormischungen, insbesondere vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Elastomer bzw. Kautschuk enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der dieses Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk bei bevorzugt 80 bis 200 °C. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform der Kieselsäuren kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Füllstoffen.
- 15 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomeren- oder Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Kautschuk und mindestens eine erfindungsgemäße gefällte Kieselsäure, in Mengen von 5 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, enthalten. Gegebenenfalls können weitere der oben genannten Füllstoffe, wie Ruße, Stärke, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid und Silicate, gegebenfalls eine der oben genannten Organosiliziumverbindung sowie weitere Kautschukhilfsmittel wie Organosiliziumverbindungen in der Mischung vorliegen. Kautschuk- und Elastormischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als Synonym zu betrachten
- 20
- 25 Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, „Kautschuktechnologie“, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen u. a.
- Polybutadien (BR),
 - 30 - Polyisopren (IR),

- Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR),
- Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR),
- Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR),
- teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR),
- Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsstoffe in den üblichen Dosierungen enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, 15 Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol. Diese Verbindungen sind in der Kautschukindustrie bekannt.

20 Die Kautschukhilfsmittel können in bekannten Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0.1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Als Vernetzer können Schwefel oder schwefel spendende Substanzen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten.

25 Beispiele für geeignete Hauptbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Thiurame, Dithiocarbamate in Mengen von 0.5 bis 3 Gew.-%. Beispiele für Cobeschleuniger sind Guanidien, Thioharnstoffe und Thiocarbonate in Mengen von 0.5 bis 5 Gew.-%. Schwefel kann üblicherweise in Mengen von 0.1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt werden.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und der Organosiliziumverbindung kann in bekannten
5 Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen hochdispersiblen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisaten aufgrund der höheren Kautschukaktivität eine höhere Verstärkung verleihen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

15

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist insbesondere für die Herstellung von Reifenlaufflächen mit verbessertem Abriebswiderstand gegenüber einer gleichen Kautschukmischung mit bisher bekannten Kieselsäuren geeignet. Diese Laufflächenmischungen sind besonders für PKW- und Motorradreifen, aber auch Reifen für
20 Nutzfahrzeuge mit erniedrigtem Rollwiderstand bei gutem Abriebswiderstand geeignet. Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen.

25 Die Kontrolle der Reaktionsbedingungen erfolgte wie folgt:

Bestimmung der Alkalizahl

Als Alkalizahl-Bestimmung, im nachfolgenden kurz AZ-Bestimmung genannt, versteht man
30 den Säureverbrauch Salzsäure (bei 50 ml Reaktionslösung, 50 ml dest. Wasser und einer verwendeten Salzsäure der Konzentration 0.5 mol/l) bei einer direkten potentiometrischen

Titration von alkalischen Vorlagen bzw. Suspensionen bis zu einem pH-Wert von 8.3 (historisch gesehen: pH 8.3 entspricht dem Umschlagspunkt von Phenolphthalein); man erfasst hiermit den freien Alkaligehalt der Lösung bzw. Suspension.

Das pH-Gerät wird bei Raumtemperatur kalibriert, die Einstabmesskette auf 40 °C
5 abgeglichen und der Probenansatz dann auf 40 °C temperiert, um nach erreichter Temperatur die Titration durchzuführen.

Auf Grund eines sich erst langsam einstellenden Gleichgewichts zwischen der Kieselsäure/dem Silikat bei dem vorgegebenen pH-Wert – hier 8.3 – bedarf es einer Wartezeit bis zu einem endgültigen Ablesen des Säureverbrauchs. Es stellte sich durch umfangreiche Untersuchungen heraus, dass für die AZ-Bestimmung eine Wartezeit von 15 Minuten einzuhalten ist, nach welcher sich das Gleichgewicht stabil eingestellt hat und eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet ist.

Methodenbeschreibung

15

pH-Gerät-Kalibrierung

- Kalibriertemperatur 20 °C
- Temperaturabgleich 20 °C

20 Messung Suspension

- Temperaturabgleich des pH-Gerätes bei 40 °C
- 50 ml Suspension
- 50 ml dest. Wasser
- Salzsäure $c = 0.5 \text{ mol/l}$
- 25 - Suspension auf 40 °C temperieren
- Säureverbrauch nach 15 min Titrationszeit ermitteln
- Titrationsende bei $\text{pH} = 8.3$

Methodengenauigkeit: $\pm 0.1 \text{ ml}$ Säureverbrauch

- 30 Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

Bestimmung der BET-Oberfläche

BET-Oberfläche Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D

5 Bestimmung der CTAB-Oberfläche**Anwendung:**

Die Methode beruht auf der Adsorption von CTAB (N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid) an der „äußeren“ Oberfläche, die auch als „kautschukwirksame Oberfläche“ bezeichnet wird, in Anlehnung an ASTM 3765, bzw. Janzen und Kraus in Rubber Chemistry and Technology 44 (1971), 1287.

Die Adsorption von CTAB erfolgt in wässriger Lösung unter Rühren und Ultraschallbehandlung. Überschüssiges, nicht adsorbiertes CTAB wird durch Rücktitration mit NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat-Lösung „Aerosol OT“-Lösung) mit einem Titroprozessor ermittelt, wobei der Endpunkt durch das Maximum der Trübung der Lösung gegeben ist und mit einer Phototrode bestimmt wird.

Für die Berechnung wird ein Platzbedarf von 0.35 nm^2 pro CTAB-Molekül angenommen, dies entspricht $578.435 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Phototrode wird vor Beginn der Titration auf 1000 mV eingestellt, entsprechend einer Transparenz von 100 %.

Reaktionsgleichung: (Rücktitration)

**25 Geräte:**

IKA Universalmühle M 20

Titroprozessor, z. B. METTLER, Typ DL 55 oder DL 70, ausgerüstet mit:

pH-Elektrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DG 111

Phototrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DP 550

30 Kolbenbürette, 20 ml Inhalt für NDSS-Lösung

Kolbenbürette, 10 ml Inhalt für KOH, 0.1 N

Titrierbecher 100 ml aus Polypropylen

Titrierglasgefäß, 150 ml Inhalt, verschließbar mit Schnappdeckel

Erlenmeyerkolben, 100 ml Inhalt, verschließbar mit Schraubverschluss oder NS-Stopfen

Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 106 S, 35 kHz)

5 Druckfiltrationsgerät

Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porengröße 0.1 µm, 47 mm Ø, z. B. Sartorius, Typ 113 58

Reagenzien:

Kalilauge, 0.1 N

CTAB-Lösung, 0.0151 mol/l:

5.50 g CTAB werden in einem Becherglas in ca. 800 ml warmem (ca. 30 bis 40 °C), entmineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst, in einem 1-l-Messkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser nach Abkühlung auf 23 bis 25 °C bis zur Marke aufgefüllt und in eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Aufbewahrung der Lösung und Durchführung der

15 Bestimmung müssen bei ≥ 23 °C erfolgen, da CTAB unterhalb dieser Temperatur auskristallisiert. Die Lösung sollte mindestens 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden. Die Konzentration der CTAB-Lösung ist als exakt angenommen: 0.0151 mol/l.

NDSS-Lösung 0.00426 mol/l:

20 1.895 g NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat) werden in einem Becherglas mit ca. 800 ml entmineralisiertem Wasser versetzt und gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Lösung in einem 1-l-Messkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Lösung sollte mind. 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden.

25 Die Konzentration der NDSS-Lösung ist täglich durch eine „Blindtitration“ zu bestimmen. Die Lösungen sind auch als gebrauchsfertige Lösungen z. B. von der Firma Kraft, Duisburg (Telefon 0203-58-3025) zu beziehen (Bestell-Nr. 6056.4 CTAB-Lösung 0.0151 ml/l; Bestell-Nr. 6057.4 NDSS-Lösung 0.00423 mol/l)

30 **Durchführung:**

Blindtitration (Bestimmung der Konzentration der NDSS-Lösung).

Der Verbrauch an NDSS-Lösung für 5 ml CTAB-Lösung ist 1 x täglich vor jeder Messreihe zu prüfen.

Genau 5.00 ml CTAB-Lösung in Titrierbecher pipettieren.

50.00 ml entmineralisiertes Wasser zufügen.

- 5 Titration mit dem Titroprozessor bis zum Ende der Titration.

Jede Blindtitration ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

Adsorption:

10.00 g der granulierten und grobkörnigen Probe werden in der Mühle vermahlen.

Genau 500.0 mg der vermahlenen Probe mit einer Genauigkeit von 0.1 mg einwiegen.

Abgewogene Probemenge quantitativ in ein 150-ml-Titriergefäß mit Magnetrührstäbchen überführen.

- 15 Genau 100.0 ml CTAB-Lösung zudosieren, Titriergefäß mit Deckel verschließen und 15 Minuten auf einem Magnetrührer rühren.

Titriergefäß an den Titroprozessor schrauben und pH-Wert der Suspension mit KOH (0.1 mol/l) auf einen Wert von 9 ± 0.05 einstellen.

4 Minuten Behandlung der Suspension im Ultraschallbad.

- 20 Filtration durch ein mit Membranfilter bestücktes Druckfilter mit einem Stickstoffdruck von 1.2 bar.

Während der Adsorption ist unbedingt darauf zu achten, dass die Temperatur im Bereich von 23 und 25 °C gehalten wird.

- 25 **Titration:**

5.00 ml des oben erhaltenen Filtrats in einen 100 ml Titrierbecher pipettieren und mit entmineralisiertem Wasser auf ca. 50.0 ml auffüllen.

Titrierbecher an den Titrator schrauben.

Titration mit NDSS-Lösung nach vorgegebener Messmethode bis zur maximalen Trübung.

Jede Trübung ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

5 Berechnung:

$$\text{CTAB-Oberfläche in g/l} = (V_1 + V_2) * E * 115.687 / V_1$$

V_1 = Blindprobe (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml CTAB)

V_2 = Verbrauch (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml Filtrat)

E = CTAB Einwaage g/l

Der Messwert ist üblicherweise korrigiert auf die wasserfreie Substanz anzugeben:

$$\text{CTAB-Oberfläche (wasserkorrigiert)} = \text{CTAB-Oberfläche} * 100 / (100 - \text{Wassergehalt in \%})$$

Bestimmung der Sears-Zahl von Kieselsäuren

15 Anwendung:

Durch Titration mit 0.1 N KOH im Bereich von pH 6 bis pH 9 lassen sich freie OH-Gruppen erfassen.

Geräte:

- 20 Memotitrator DL 70, Fa. Mettler, ausgerüstet mit 10 ml und 20 ml Bürette, 1 pH-Elektrode sowie 1 Pumpe (z. B. NOUVAG-Pumpe, Typ SP 40/6)

Titriergefäß 250 ml Fa. Mettler

Ultra-Turrax 8000 - 24000 U/min

Thermostatisiertes Wasserbad

- 25 2 Dispenser 10 - 100 ml zur Dosierung von Methanol bzw. entionisiertem Wasser

1 Dispenser 10 - 50 ml zur Dosierung von entionisiertem Wasser

IKA Universalmühle M 20

Reagenzien:

- 30 Methanol p.A.

Natriumchlorid-Lösung, (250 g NaCl p. A. in 1 l entionisiertem Wasser)

0.1 N Salzsäure

0.1 N Kalilauge

Durchführung:

- 5 10.00 g Probe werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M 20 gemahlen.
2.50 g dieses Pulvers werden in ein 250-ml-Titriergefäß eingewogen und 60 ml Methanol p. A. zudosiert. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40 ml entionisiertes Wasser zugeben und man dispergiert mittels Ultra Turrax 30 Sekunden bei einer Drehzahl von 18000 U/min.

Mit 100 ml entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C temperiert.

Die Probe wird nach der Methode S 911 im Memotitrator DL 70 titriert. Bei nicht eindeutigen Titrationsverlauf wird nachträglich eine Doppelbestimmung durchgeführt.

- 15 Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

pH

V_1 in ml/5 g

V_2 in ml/5 g

20 **Berechnung:**

$$V_1 = (V_1' \cdot 5) / E$$

$$V_2 = (V_2' \cdot 5) / E$$

V_1' = ml KOH- bzw. ml HCl-Verbrauch bis pH 6

V_2' = ml KOH-Verbrauch bis pH 9

- 25 E = Einwaage in g

Prinzip:

Zunächst wird der Ausgangs-pH-Wert der Suspension gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit KOH bzw. HCl der pH-Wert auf 6 eingestellt. Danach werden 20 ml NaCl-

- 30 Lösung zudosiert. Mit 0.1 N KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9 fortgesetzt.

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde:



DBP-Aufnahme

- 5 Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Maß für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

Die Bestimmung der Dibutylphthalat-Zahl erfolgt mit dem Brabender-Plastographen mit Schreibvorrichtung Multi-Dosimat E 415 (50 l) der Firma Metrohm Dibutylphthalat. Das Aufnahmevermögen ist abhängig vom Feuchtegehalt, der Körnung und Einwaage des untersuchten Materials.

Durchführung:

- 12.5 g Kieselsäure werden in den Knetter des Brabender-Plastographen gegeben. Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaufeln 125 U/min) fließt
- 15 Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen erfordert nur geringen Kraftbedarf. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch schlecht rieselfähig. Diese Tatsache dokumentiert sich in einem Anstieg des Kraftbedarfes, der auf einer Skala angezeigt wird. Bei einem Skalenausschlag von 300 Einheiten wird die DBP-Dosierung automatisch abgeschaltet.

20

Auswertung:

- Die Dichte von DBP beträgt 1.047 g/ml. Die DBP-Aufnahme wird auf die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure bezogen. Bei Verwendung von Fällungskieselsäuren mit höheren Feuchtigkeitsgehalten ist, wenn diese Fällungskieselsäuren vor der Bestimmung der DBP-
- 25 Zahl nicht getrocknet werden, der Wert mittels der Korrekturtabelle zu korrigieren.

Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme – wasserfrei –

% Wasser	.% Wasser				
	.0	.2	.4	.6	.8
0	0	2	4	5	7
1	9	10	12	13	15
2	16	18	19	20	22
3	23	24	26	27	28
4	28	29	29	30	31
5	31	32	32	33	33
6	34	34	35	35	36
7	36	37	38	38	39
8	39	40	40	41	41
9	42	43	43	44	44
10	45	45	46	46	47

Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird dem experimentell bestimmten DBP-Wert zu addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

Feuchtebestimmung**Beschreibung:**

- 10 Die Kieselsäure wird im IR-Trockner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Trocknungsverlust besteht im Allgemeinen überwiegend aus der Wasserfeuchtigkeit der Kieselsäure und nur aus Spuren anderer flüchtiger Bestandteile.

Geräte:

- 15 IR-Trockeneinheit, Fa. Mettler, Typ LP 16
Aluminiumwägeschalen

Durchführung der Messung:

In die vorher tarierte Aluminiumschale werden 2.0 g Kieselsäure eingefüllt und der Deckel des Trockners geschlossen. Nach Drücken der Starttaste beginnt die Messung, die automatisch beendet wird, wenn die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit einen Wert von 2 mg/120 Sek.

5 unterschreitet.

Folgende Werte sind am Trockner zu überprüfen bzw. einzustellen:

Abschaltkriterium < 2 mg/120 Sek.

Temperatur 105 °C

Anzeige 0 -100%

Ergebnis:

Der Trocknungsverlust in % wird vom Gerät direkt angezeigt bzw. ausgedruckt.

Das folgende Beispiel soll die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

15

Die folgenden Beispiele sollen zur Verdeutlichung der vorliegenden Erfindung dienen. Diese schränken die Erfindung und die aufgeführten Ansprüche aber nicht ein.

Beispiel 1

20

Kieselsäure I

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.3 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO₂, 8.05 % Na₂O) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min
25 Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H₂SO₄) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure bei gleicher Temperatur weiter zugeführt, bis ein pH von 9.0 (bei Raumtemperatur bestimmt) erreicht ist.

Die Schwefelsäurezugabe wird gestoppt und die erhaltene Suspension 60 Minuten bei 90 °C nachgerührt. Im Anschluss wird die Schwefelsäurezugabe wieder aufgenommen und ein End
30 pH Wert von 3.5 eingestellt.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und Kurzzeittrocknungen unterworfen.

Das erhaltene Pulver weist eine BET-Oberfläche von 114 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 123 m²/g auf. Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 126 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 123 m²/g auf.

5 Kieselsäure II

In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.3 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO₂, 8.05 % Na₂O) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92 °C für 80 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H₂SO₄) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure bei gleicher Temperatur weiter zugeführt, bis ein pH von 7.0 (bei 60 °C bestimmt) erreicht ist.

Die Schwefelsäurezugabe wird gestoppt und die erhaltene Suspension 60 Minuten bei 90 °C nachgerührt. Im Anschluss wird die Schwefelsäurezugabe wieder aufgenommen und ein End pH Wert von 3.5 eingestellt.

15 Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und einer Kurzzeittrocknung unterworfen.

Das erhaltene Micro Bead Produkt weist eine BET-Oberfläche von 116 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 117 m²/g auf.

Kieselsäure III

20 In einem Reaktor werden 1550 l Wasser sowie 141.3 kg Wasserglas (Dichte 1.348, 27.0 % SiO₂, 8.05 % Na₂O) vorgelegt.

Anschließend werden bei 92 °C für 100 Minuten 5.505 kg/min Wasserglas und 0.65 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1.83, 96 % H₂SO₄) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure bei gleicher Temperatur weiter zugeführt, 25 bis ein pH von 9.0 (bei Raumtemperatur bestimmt) erreicht ist.

Die Schwefelsäurezugabe wird gestoppt und die erhaltene Suspension 60 Minuten bei 90 °C nachgerührt. Im Anschluss wird die Schwefelsäurezugabe wieder aufgenommen und ein End pH Wert von 3.5 eingestellt.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert und einer Kurzzeittrocknung unterworfen.

30 Das erhaltene Pulver weist eine BET-Oberfläche von 102 m²/g und eine CTAB-Oberfläche von 104 m²/g auf.

Die physikalischen Daten für die in dem nachfolgenden Beispiel 2 verwendeten Kieselsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

		KS I	KS II	REF Ultrasil 7000 GR
Finishing		pH 9	pH 7	---
Feuchte	%	5.1	5.1	5.4
BET	m ² /g	126	116	174
CTAB	m ² /g	123	117	163
BET / CTAB	-	1.02	0.99	1.07
DBP wfr.	g/100g	258	274	196
Sears V2		20.5	21.6	16.0

5 Beispiel 2

Die erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäuren I und II aus Beispiel 1 wurden in einer S-SBR/BR Kautschukmischung untersucht. Als Stand der Technik wurde die leicht dispergierbare Kieselsäure Ultrasil 7000 GR [Ref] der Degussa AG ausgewählt.

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

Tabelle 1

1. Stufe	
Buna VSL 5025-1	96
Buna CB 24	30
Kieselsäure	80
X50-S	12.8
ZnO	2
Stearinsäure	2
Naftolen ZD	10
Vulkanox 4020	1.5
Protektor G 3108	1
2. Stufe	
Batch Stufe 1	
3. Stufe	
Batch Stufe 2	
Vulkacit D/C	2.0
Vulkacit CZ/EG	1.5
Perkazit TBZTD	0.2
Schwefel	1.2

Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Das Copolymer enthält 37.5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100 °C) von 50 ± 4 auf. Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis-1,4-Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von mindestens 97 % und einer Mooney-Viskosität von 44 ± 5 .

X50-S ist eine 50/50 Abmischung von Si 69 [Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid] und Ruß erhältlich von der Degussa AG.

Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G 3108 ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller

—GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkacit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkazit TBZTD ist von der Akzo Chemie GmbH erhältlich.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 2 hergestellt. In Tabelle 3 sind die verwendeten Methoden für die Gummitestung
 5 zusammengestellt. Die Mischungen werden 20 Minuten bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

Tabelle 2

Stufe 1	
Einstellungen	
Mischaggregat	Werner & Pfleiderer 1.5N-Typ
Drehzahl	70 min ⁻¹
Friftuion	1:1.11
Stempeldruck	5.5 bar
Leervolumen	1.6 l
Füllgrad	0.73
Durchflusstemp.	70 °C
Mischvorgang	
0 bis 0.5 min	Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24
0.5 bis 1.5 min	1/3 Füllstoff, X50-S
1.5 bis 2.5 min	1/3 Füllstoff
2.5 bis 3.5 min	1/3 Füllstoff, restliche Bestandteile Stufe 1
3.5 bis 4.5 min	Mischen
4.5 bis 6.0 min	Mischen und Ausfahren
Lagerung	24 h bei Raumtemperatur

Stufe 2	
Einstellungen	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf:
Drehzahl	80 min ⁻¹
Durchflusstemp.	80 °C
Füllgrad	0.71
Mischvorgang	
0 bis 2 min	Batch Stufe 1, Batchtemperatur 140 - 150 °C durch Drehzahlvariation halten
5 min	Ausfahren
Lagerung	4 h bei Raumtemperatur

Stufe 3	
Einstellungen	
Mischaggregat	wie in Stufe 1 bis auf
Drehzahl	40 min ⁻¹
Durchflusstemp.	50 °C
Füllgrad	0.69
Mischvorgang	
0 bis 2 min	Batch Stufe 2, Bestandteile Stufe 3
2 min	ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflusstemperatur 50 °C) Homogenisieren: 3* links, 3* rechts einschneiden 5* bei engem Walzenspalt (1 mm) und 5* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und Fell ausziehen

Tabelle 3

Physikalische Testung	Norm/Bedingungen
Vulkameterprüfung, 165 °C	DIN 53529/3, ISO 6502
Drehmomentsdifferenz Dmax- Dmin (dNm)	
t10% und t90% (min)	
Zugversuch am Ring, 23 °C	DIN 53504, ISO 37
Spannungswerte 100 % und 300 % (MPa)	
Verstärkungsfaktor: Spannungswert 300 %/100 %	
Shore-A-Härte, 23 °C (-)	DIN 53 505
Ball Rebound, 0 und 60 °C (%)	ASTM D 5308
Dispersionskoeffizient (%)	siehe Text
Viskoelastische Eigenschaften, 0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft und 25 N Amplitudenkraft	DIN 53 513, ISO 2856
Komplexer Modul E* (MPa)	
Verlustfaktor tan δ (-)	

Der Dispersionskoeffizient wurde mittels der Oberflächen-Topographie incl. Medialiakorrektur bestimmt [A. Wehmeier, „Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements“ Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division]. Der so bestimmte Dispersionskoeffizient korreliert mit einem Bestimmtheitsmaß von > 0,95 mit dem lichtoptisch bestimmten Dispersionskoeffizienten, wie er z. B. vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland bestimmt wird [H. Geisler, „Bestimmung der Mischgüte“, präsentiert auf dem DIK-Workshop, 27. - 28. November 1997, Hannover/Germany].

Tabelle 4

Rohmischungsdaten	REF	KS I	KS II
Dmax-Dmin	16.4	16.5	16.1
t10%	1.4	1.8	1.8
t90%	6.2	5.5	5.6
Vulkanisatdaten			
Spannungswert 100 %	1.7	2.1	2.1
Spannungswert 300 %	9.2	12.3	12.4
Spannungswert 300 %/100 %	5.4	5.9	5.9
Shore-A-Härte	62	64	63
Ball-Rebound 0 °C	15.8	15.1	14.8
Ball-Rebound 60 °C	62.5	64.2	64.4
E* (0 °C)	19.2	19.0	18.2
E* (60 °C)	7.7	7.9	7.7
tan δ (0 °C)	0.475	0.460	0.454
tan δ (60 °C)	0.124	0.108	0.106
Dispersionskoeffizient	94	96	97

Wie man anhand der Daten in Tabelle 4 erkennt, zeigen die Mischungen KS I und KS II mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren aufgrund der geringeren Mikroporosität und damit geringeren Beschleunigeradsorption auf der Oberfläche eine schnellere Vulkanisationszeit t90% als die Referenzmischung REF. Die vorteilhaft höhere Aktivität dieser Kieselsäuren spiegelt sich in den höheren Spannungswerten 100 % und 300 % sowie dem erhöhten Verstärkungsfaktor wieder. Die dynamischen Kenndaten der Mischungen mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind ebenfalls verbessert. Man findet einen niedrigeren Ball-Rebound 0 °C, der eine verbesserte Nassrutschfestigkeit erwarten lässt, und höheren Ball-Rebound 60 °C, der einen günstigeren Rollwiderstand einer Reifenlauffläche andeutet. Die dynamischen Steifigkeiten bei 0 und 60 °C sind gegenüber der Referenzmischung auf gleichem Niveau, während der Hystereseverlust tan δ 60 °C vorteilhafterweise erniedrigt ist, was einen niedrigeren Rollwiderstand anzeigt. Zudem ist die Dispersionsgüte der

erfindungsgemäßen Kieselsäuren außergewöhnlich hoch und u. a. besser als die der bereits leicht dispergierbaren Kieselsäure Ultrasil 7000 GR nach dem Stand der Technik. *u/v*

Patentansprüche:

1. Fällungskieselsäure gekennzeichnet durch folgende physikalisch-chemischen Parameter:

	CTAB-Oberfläche	100 – 200 m ² /g
5	BET/CTAB-Verhältnis	0.8 – 1.05
	DBP-Zahl	210 – 280 g/100 g
	Sears-Zahl	10 – 30
	Feuchtigkeit	4 – 8 %

10 2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die CTAB-Oberfläche 100 bis 160 m²/g beträgt.

15 3. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Verhältnis BET/CTAB 0.9 bis 1.03 beträgt.

20 4. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Sears-Zahl bei 20 bis 30 liegt.

25 5. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

dass die DBP-Zahl bei 250 bis 280 g/100 g liegt.

30 6. Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäuren,

dadurch gekennzeichnet,

dass nacheinander

a) eine wässrige Lösung eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem pH 7 bis 14 vorgelegt,

b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 bis 95 °C für 10 bis 120 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel dosiert,

- g) die erhaltene Suspension 1 bis 120 Minuten bei 80 bis 98 °C nachgerührt,
- h) mit einem Säuerungsmittel auf einen pH-Wert von 2.5 bis 5 angesäuert und
- i) filtriert und getrocknet wird.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass nach Schritt b) ein- bis zweimal die Schritte

- c) Stoppen der Zudosierung für 30 bis 90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und
- d) anschließend gegebenenfalls gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und einem Säuerungsmittel bei gleicher Temperatur unter Rühren für 20 bis 120, bevorzugt 20 bis 80 Minuten

zusätzlich durchgeführt werden.

15 8. Verfahren nach den Ansprüchen 6 und 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass der pH-Wert in Schritt e) durch Zugabe eines Säuerungsmittels auf 3 bis 11 eingestellt wird.

20 9. Verfahren nach Anspruch 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass der pH-Wert in Schritt e) durch Zugabe von Säure auf 7 bis 10 eingestellt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 9,

25 dadurch gekennzeichnet,

dass der pH-Wert in einem zusätzlichen Schritt f) durch Zugabe einer basischen Verbindung auf 8 bis 14 erhöht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,

30 dadurch gekennzeichnet,

dass als Base ein Alkali- und/oder Erdalkalisilikat und/oder ein Alkali- und/oder ein Erdalkalihydroxid verwendet wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11

5 dadurch gekennzeichnet,

dass während der Schritte a) bis h) eine Zugabe eines organischen oder anorganischen Salzes erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Trocknung ein Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm eingesetzt wird.

14. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 13,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass nach der Trocknung eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt wird.

15. Fällungskieselsäure nach den Ansprüchen 1 bis 5,

20 dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Oberfläche mit Organosilanen der Formeln



oder



modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -SC(O)-CH₃, -SC(O)-(CH₂)₆-CH₃, -Cl, -NH₂, -OC(O)CHCH₂,
-OC(O)C(CH₃)CH₂ (wenn q = 1), oder -S_x- (wenn q = 2),

30 R und R¹: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:

Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Methacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R¹ eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können,

5

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest,

15

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, dass $r + n + m + p = 4$,

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

20

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

25 16. Verfahren zur Herstellung der Kieselsäuren gemäß Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

dass man die Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0.5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen

30

des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

5 17. Verwendung von Kieselsäuren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 in Elastomerenmischungen, vulkanisierbaren Kautschukmischungen und/oder sonstigen Vulkanisaten, wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Keilriemen, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungen und Dämpfungselementen.

18. Verwendung von Kieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care.

15

19. Vulkanisierbare Kautschukmischungen und Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß Anspruch 1 mit folgenden physikalisch-chemischen Parametern

CTAB-Oberfläche	100 – 200 m ² /g
BET/CTAB-Verhältnis	0.8 – 1.05
DBP-Zahl	210 – 280 g/100g
Sears-Zahl	10 – 30
Feuchtigkeit	4 – 8 %

20
25 als Füllstoff enthalten. ✓

Zusammenfassung:

Die vorliegende Erfindung betrifft Fällungskieselsäuren, die eine äußerst geringe Mikroporosität und hohe Gummiaktivität aufweisen, ein Verfahren zu deren Herstellung und
5 deren Verwendung als Füllstoff für Gummimischungen. W_h